

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **09059430 A**(43) Date of publication of application: **04.03.97**

(51) Int. Cl

C08L 7/00**B60C 15/06****C08J 5/06****C08K 7/02****C08L 9/00****//(C08L 7/00 , C08L 9/00 , C08L 77:00)**(21) Application number: **07218117**(22) Date of filing: **24.08.95**

(71) Applicant:

**YOKOHAMA RUBBER CO
LTD:THE**

(72) Inventor:

**HARADA MASAAKI
NAKAKITA KAZUMASA
OCHIAI TETSUO****(54) RUBBER COMPOSITION FOR RIM CUSHION OR
GUM FINISHING OF PNEUMATIC TIRE****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a rubber composition having high modulus, high abrasion resistance and high heat set resistance and being desirable for the rim cushion or gum finishing of tire.

SOLUTION: This rubber composition for the rim cushion or gum finishing of pneumatic tire comprises a short polyamide fiber containing composition (A) which is

prepared by dispersing short polyamide fibers of a mean particle diameter of below 1 μm and a mean fiber length of 100-2,000 μm and a natural rubber and/or a polyisoprene rubber in a continuous phase of a polyolefin and in which these components are chemically bonded to each other and a diene rubber. The amount of the short polyamide fibers should be 0.5-15 pts.wt. per 100 pts.wt. total rubber component, and the amount of the polyolefin should be 0.5-15 pts.wt. per 100 pts.wt. total rubber component.

COPYRIGHT: (C)1997,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-59430

(43)公開日 平成9年(1997)3月4日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 7/00	L BD		C 08 L 7/00	L BD
B 60 C 15/06		7504-3B.	B 60 C 15/06	C
C 08 J 5/06	C EQ		C 08 J 5/06	C EQ
C 08 K 7/02	K DW		C 08 K 7/02	K DW
C 08 L 9/00	L BG		C 08 L 9/00	L BG

審査請求 未請求 請求項の数 1 OL (全 6 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願平7-216117

(22)出願日 平成7年(1995)8月24日

(71)出願人 000006714

横浜ゴム株式会社

東京都港区新橋5丁目36番11号

(72)発明者 原田 昌明

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72)発明者 中北 一誠

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

(72)発明者 落合 哲夫

神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社平塚製造所内

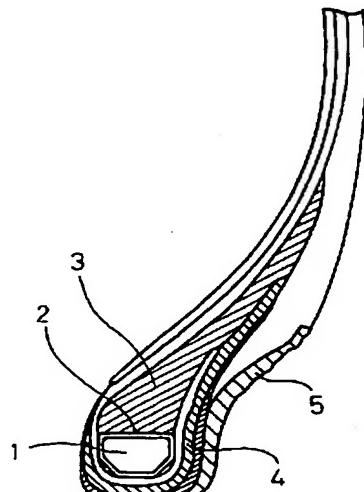
(74)代理人 弁理士 石田 敬 (外2名)

(54)【発明の名称】 空気入りタイヤのリムクッション又はガムフィニッシング用ゴム組成物

(57)【要約】

【課題】 タイヤのリムクッション又はガムフィニッシング用として好適な、高弾性率、高耐摩耗性及び高耐熱セット性のゴム組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 平均直径 $1 \mu m$ 未満、平均纖維長 $100 \sim 2000 \mu m$ のポリアミド系短纖維と天然ゴム及び/又はポリイソブレンゴムとをポリオレフィンの連続相に分散せしめてなり、かつこれらが互いに化学結合しているポリアミド系短纖維含有組成物並びに (B) ジエン系ゴムを配合してなり、(i) 前記ポリアミド系短纖維の量が全ゴム成分 100 重量部に対し $0.5 \sim 1.5$ 重量部であり、(ii) 前記ポリオレフィンの量が全ゴム成分 100 重量部に対し $0.5 \sim 1.5$ 重量部である空気入りタイヤのリムクッション又はガムフィニッシング用ゴム組成物。



- 1 … ビードワイヤー
- 2 … ビードカバー
- 3 … ビードフィラー
- 4 … ガムフィニッシング
- 5 … リムクッション

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 平均直径 $1 \mu\text{m}$ 未満、平均纖維長 $100 \sim 2000 \mu\text{m}$ のポリアミド系短纖維と天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴムとをポリオレフィンの連続相に分散せしめてなり、かつこれらが互いに化学結合しているポリアミド系短纖維含有組成物並びに

(B) ジエン系ゴムを配合してなり、(i) 前記ポリアミド系短纖維の量が全ゴム成分 100 重量部に対し $0.5 \sim 1.5$ 重量部であり、(ii) 前記ポリオレフィンの量が全ゴム成分 100 重量部に対し $0.5 \sim 1.5$ 重量部である空気入りタイヤのリムクッショング用ゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は空気入りタイヤのリムクッショング用ゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 最近の自動車の高出力化に伴ない、ブレーキ性能の向上が強く要求されると共に、タイヤの剛性を高めることが重要となってきており、そのために、タイヤの偏平化及び使用リムの外径増大が進んでいる。そのため、タイヤビード部の擦れ防止のために、高弾性率で高耐摩耗性の、更には高耐熱セット性のリムクッショング用ゴムの開発が要望されている。なお、タイヤビード部は、一般的には、図1の断面図に示すように、ビードワイヤー1、ビードカバー2、ビードフライア3、ガムフィニッキング4及びリムクッショング5から構成される。

【0003】一方、タイヤのフィニッキングについては、以前はナイロンの織物などを圧延したゴムシートが使用されてきたが、近年ではタイヤの軽量化及びコストダウンなどの理由で纖維を使わないゴムシートが使用されており（以下、ガムフィニッキングという）、より高弾性率のガムフィニッキング用ゴムの開発が要望されている。またリムと直接接触するため、リム擦れに対する耐摩耗性や耐熱セット性も良好である必要がある。

【0004】高弾性率を得る方法としてはカーボンブラックを多量配合したり、イオウを多量配合したりすることなどが挙げられるが、前者は未加硫粘度が上昇し、混合加工性や、成形作業性が悪くなるので好ましくなく、また後者の方法はイオウがブルームして成形作業性が悪くなったり、あるいは熱老化性や耐熱セット性が悪くなるという欠点がある。

【0005】特開昭55-23150号公報には、Syn-1, 2-ポリブタジエンが結晶化し、短纖維状となったものを含有したゴム組成物をリムクッショングに用いることが提案されているが、弾性率の改善効果が十分ではない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、前述の従来技術の問題点を排除して、高弾性率で、高耐摩耗性で、更には高耐熱セット性のタイヤリムクッショング用ゴム組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明に従えば、(A) 平均直径 $1 \mu\text{m}$ 未満、平均纖維長 $100 \sim 2000 \mu\text{m}$ のポリアミド系短纖維と天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴムとをポリオレフィンの連続相に分散せしめてなり、かつこれらが互いに化学結合しているポリアミド系短纖維含有組成物並びに

(B) ジエン系ゴムを配合してなり、(i) 前記ポリアミド系短纖維の量が全ゴム成分 100 重量部に対し $0.5 \sim 1.5$ 重量部であり、(ii) 前記ポリオレフィンの量が全ゴム成分 100 重量部に対し $0.5 \sim 1.5$ 重量部である空気入りタイヤのリムクッショング用ゴム組成物が提供される。

【0008】

【発明の実施の形態】 本発明によれば前述の如く特定の短纖維を天然ゴム及び／又はポリイソプレンゴム中に特定量配合した短纖維含有組成物を用いることにより、加工性、高弾性率で、耐摩耗性、耐熱セット性などに優れたタイヤのリムクッショング用ゴム組成物を得ることができる。

【0009】本発明において使用するポリアミド系短纖維は、微細な纖維状の $-\text{C}(\text{=O})-\text{NH}-$ 基を分子内に有する熱可塑性ポリマーで、平均直径が $1 \mu\text{m}$ 未満、好ましくは $0.05 \sim 0.8 \mu\text{m}$ で平均長が $100 \sim 2000 \mu\text{m}$ 、好ましくは $200 \sim 1000 \mu\text{m}$ であり、タイヤ成形中に纖維軸方向に配向させるのが望ましい。ポリアミド系短纖維の平均直径が $1 \mu\text{m}$ 以上では耐疲労性が低下するので好ましくない。またポリアミド系短纖維の纖維長が短いと纖維の配向が充分に得られず、逆に長すぎると耐摩耗性の低下及び混合加工性の悪化を招くので好ましくない。

【0010】また、ポリアミド系短纖維の配合量が全ゴム成分 100 重量部に対し、 0.5 重量部未満では、所望の効果が充分得られず、 1.5 重量部を超えると、弾性率が高くなり過ぎると共に、分散不良となって耐摩耗性の悪化を招くので好ましくない。

【0011】本発明において用いられるポリオレフィンとしては、例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチルエチレン、ポリジメチルエチレン、ポリスチレンがあげられる。この配合量が全ゴム成分 100 重量部に対し 0.5 重量部未満では、充分な補強性が得られないため好ましくなく、逆に 1.5 重量部を超えると、耐疲労性が低下するので好ましくない。これらのポリオレフィン種類には特に限定はないが、特にポリプロピレン、ポリエチレンの使用が好ましい。

【0012】本発明においてポリアミド系短纖維含有組成物の配合に用いられる天然ゴム及び／又はポリイソブレンゴムは、従来よりタイヤに配合される任意の天然ゴム及び／又はポリイソブレンゴムを用いることができる。

【0013】本発明において使用される前記ポリアミド系短纖維としては、例えば融点が190～235℃程度の、ナイロン6、ナイロン610、ナイロン12、ナイロン611、ナイロン612などのナイロン、ポリヘプタメチレン尿素、ポリウンデカメチレン尿素などのポリ尿素やポリウレタンなどのポリマー分子中に—C(=O)—NH—基を有する熱可塑性ポリマー、好ましくはナイロンがあげられ、平均直径が1μm未満で好ましくは、実質的に円形断面の、平均纖維長が100～2000μm、好ましくは200～1000μmで、纖維軸方向に分子が配列された微細な短纖維の形態でゴム組成物中に配合されているのが好ましい。

【0014】かかるポリアミド系短纖維は、予め天然ゴム及び／又はポリイソブレンゴムと一緒に、ポリオレフィン中に分散され、かつポリアミド系短纖維とゴムとが互いに化学結合した状態で、天然ゴム及び／又はポリイソブレンゴム並びにこれら以外のジエン系ゴムと配合する。しかも、このポリアミド系短纖維は、ゴム混合物中において、例えば、フェノールホルムアルデヒド系樹脂の初期縮合物又はシランカップリング剤を介してグラフト結合されている。前記フェノールホルムアルデヒド系樹脂の初期縮合物としては、レゾール型またはノボラック型フェノールホルムアルデヒド系樹脂の初期縮合物を挙げることができ、常法に従って加熱時にホルムアルデヒドを発生し得る化合物（例えばヘキサメチレンテトラミン、アセトアルデヒドアンモニア：[CH₃—CH(OH)—NH₂]₃、パラホルムアルデヒド、α—ポリオキシメチレン、多価メチロールメラミン誘導体、オキサゾリジン誘導体、多価メチロール値アセチレン尿素など）を用いてグラフト結合させることによって所望の配合を得ることができる。

【0015】上記のようにしてポリアミド系短纖維をゴム組成物中に配合することによって、短纖維（及びポリマー）がゴム中に良好に分散し、また、ゴムと化学的に結合しているため、コンパウンド物性、特に耐摩耗性を実

質的に損なうことなく、高弾性率で耐熱セット性に優れたゴム組成物を得ることができる。

【0016】本発明のゴム組成物に成分（B）として配合されるジエン系ゴムとしては、従来からタイヤ用に一般に配合されている任意のジエン系ゴムを用いることができ、具体的には天然ゴム（NR）、ポリイソブレンゴム（IR）、ポリブタジエンゴム（BR）、スチレンブタジエン共重合体ゴム（SBR）などをあげることができる。特に好ましいのはNR（又はIR）／BRのブレンド化でBRの比率が80重量%以下のものである。

【0017】本発明に係るゴム組成物には前記した必須成分に加えて、カーボンブラックなどの補強剤、硫黄、加硫促進剤、老化防止剤、充填剤、軟化剤、可塑性剤などのタイヤ用に一般に配合されている各種添加剤を配合することができ、かかる配合物は一般的な方法で加硫して製造することができる。これらの添加剤の配合量も一般的な量とすることができます。

【0018】本発明に従ったゴム組成物は前記各成分を常法に従って例えば前記各成分をバンパリーミキサー、ロールなどの混練機を用いて混練することによって得ることができ、更に常法に従ってタイヤビード部のリムクッション5及び／又はガムフィニッシング4に使用することができる。

【0019】以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の範囲をこれらの実施例に限定するものでないことは言うまでもない。

【0020】

【実施例】

標準例1、実施例1～2及び比較例1～4

表Iに示す配合内容（重量部）でそれぞれの成分を配合し、加硫促進剤と硫黄を除く原料ゴム及び配合剤を1.7リットルのバンパリーミキサーで5分間混合した後、この混合物に加硫促進剤と硫黄とを8インチの試験用練りロール機で4分間混練し、ゴム組成物を得た。これらのゴム組成物を160℃で20分間プレス加硫して、目的とする試験片を調製し、各種試験を行い、その物性を測定した。得られた加硫物の物性は表Iに示す通りである。

【0021】

【表1】

表 I

	標準例 1	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	実施例 1	実施例 2
天然ゴム ^{**} エリクソジンル ^{**}	25 75	25 75	25 75	25 75	25 72.5	23 75	19 75
HAF 構成ゴム	70	80	70	70	70	70	70
アロマオイル	7	7	7	7	7	7	7
短纖維 1 ^{**} 短纖維 2 ^{**} 短纖維 3 ^{**}	— — —	— — —	— — —	5 —	7.5 —	— 6	— 18
亜鉛酸 ステアリン酸 老化防止剤 ^{**} 加硫促進剤 ^{**} 硫黄	3 1 2 1.2 1.5	3 1 2 1.2 1.5	3 2 2 1.2 2.5	3 1 2 1.2 1.5	3 1 2 1.2 1.5	3 1 2 1.2 1.5	3 1 2 1.2 1.5
100%引張強さ(kg/cm ²) 300%引張強さ(kg/cm ²) 引張強さ(kg/cm ²) 伸び (%) 強さ	42 184 207 357 72	52 221 204 296 77	54 220 205 281 76	56 210 195 303 78	55 203 210 319 79	66 211 201 320 76	115 264 172 237 83
耐摩耗指数	100	99	100	62	70	102	97
反発弾性 (%)	52	47	54	50	51	50	47
圧縮永久歪 (%)	16	19	22	15	14	15	13

^{**}1: TTR-20^{**}2: ニボール1220(日本ゼオン)^{**}3: アラミド短纖維(平均直径5μm 平均長4000μm)^{**}4: セルロース短纖維(平均直径12μm 平均長1500μm)のSBRマスター・バッチ(纖維:SBR=2:1)^{**}5: ナイロン短纖維(平均直径0.3μm、平均長120μm)を6ナイロン:ポリエチレン:

天然ゴム(NR)=1:1:1(重量比)を混合してポリエチレン中に6ナイロン及びNRを分散させ、

更にノボラック型フェノールホルムアルデヒド系樹脂の初期縮合物を化学結合させたもの

^{**}6: アンチゲン6C(住友化学工業)^{**}7: ノクセラー NS-F(大内新興化学)

【0022】なお、表Iの評価試験において用いた試験方法は以下の通りである。

- (1) 引張試験…JIS-K-6301に準拠して測定
- (2) 硬度…JIS-K-6301に準拠して測定
- (3) 耐摩耗性指数…ランボーン摩耗試験機(岩本製作所(株)製)を用いて、温度20℃、スリップ率50%の条件で摩耗減量を測定し、標準例1又は2を100として指数表示した。数値が大きい程、耐摩耗性が良好であることを示す。
- (4) 反発弾性…JIS-K-6301に準拠して測定
- (5) 圧縮永久歪…JIS-K-6301に準拠して測定

【0023】標準例1は従来の典型的なタイヤリムクッション用ゴム組成物の配合例であり、比較例1はそのカーボン配合量を増やした場合であり、この配合では弾性率は増加するが、耐熱セット性が劣る。比較例2は標準例1の配合から硫黄配合量を増やした場合で、弾性率は増加するが、やはり耐熱セット性が劣る。比較例3は本

発明の範囲外の短纖維を配合した場合で弾性率は増加するが、耐摩耗性が劣り、比較例4も本発明の範囲外の短纖維を配合した場合で弾性率は増加するが、これも耐摩耗性に劣る。これらに対し、本発明に従った実施例1～2は弾性率が増加し、耐摩耗性及び耐熱セット性も良好である。

【0024】標準例2、実施例3～4及び比較例5～6表IIに示す配合内容(重量部)でそれぞれの成分を配合

30 し、加硫促進剤と硫黄を除く原料ゴム及び配合剤を1.7リットルのバンパリーミキサーで5分間混合した後、この混合物に加硫促進剤と硫黄とを8インチの試験用練りロール機で4分間混練し、ゴム組成物を得た。これらのゴム組成物を160℃で20分間プレス加硫して、目的とする試験片を調製し、各種試験を行い、その物性を測定した。得られた加硫物の物性は表IIに示す通りである。

【0025】

【表2】

表 II

	標準例 2	比較例 5	比較例 6	実施例 3	実施例 4
天然ゴム ^{*1}	50	50	50	48	44
シリカゴム ^{*2}	50	50	50	50	50
CPP 級カーボンブラック	80	90	80	80	80
樹脂 ^{*3}	—	—	15	—	—
短纖維 ^{*4}	—	—	—	6	18
亜鉛華	3	3	3	3	3
ステアリン酸	1	1	1	1	1
老化防止剤 ^{*5}	2	2	2	2	2
加硫促進剤 ^{*6}	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
硫黄	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
50%モジュラス(kgf/cm ²)	20	32	42	38	72
反発弾性	60	52	59	60	61
圧縮永久歪(%)	26	29	55	25	23
耐摩耗指数	100	99	85	103	99

* 1 : T T R - 2 0

* 2 : ニボール L 220 (日本ゼオン)

* 3 樹脂 : 日触スケネクタディー SP 6700

* 4 ナイロン短纖維 (平均直径 0.3 μm、平均長 120 μm) を 6 ナイロン : ポリエチレン : 天然ゴム (N R) = 1 : 1 : 1 (重量比) を混和してポリエチレン中に 6 ナイロン及び N R を分散させ、更にノボラック型フェノールホルムアルデヒド系樹脂の初期総合物を化学結合させたもの

* 5 : アンチゲン 6 C (住友化学工業)

* 6 : ノクセラー NS-F (大内新興化学)

【0026】なお、表IIの評価試験において用いた試験方法表Iの方法と同じである。

【0027】表IIの結果から明らかなように、標準例2は従来の典型的なガムフィニッシング用ゴム組成物の配合例であり、比較例5はそのカーボン配合量を増やした場合で弾性率は増加するが、耐熱セット性に劣る。また比較例6は樹脂を配合した場合であり、この場合も弾性率は増加するが、耐熱セット性に劣り、更に耐摩耗性も低下する。これに対し、本発明に従った実施例3～4は本発明に従った短纖維を配合したもので弾性率が増加すると共に耐摩耗性、耐セット性にも優れる。

【0028】

【発明の効果】以上説明したように、本発明に従えば、平均直径 1 μm 未満、平均纖維長 1 000～2 000 μm のポリアミド系短纖維と天然ゴム及び／又はポリイソブ

レンゴムとをポリオレフィンの連続相に分散せしめてなり、かつこれらが互いに化学結合しているポリアミド系短纖維含有組成物を用いることにより、加工性、高弾性率で、耐摩耗性、耐熱セット性などに優れたタイヤのリムクッション又はガムフィニッシング用ゴム組成物を得ることができる。

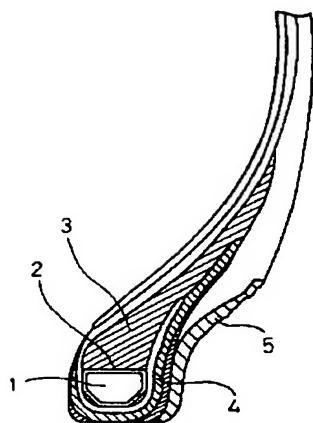
【図面の簡単な説明】

【図1】タイヤビード部の一般的な構造を示す断面図である。

【符号の説明】

- 30 1 … ビードワイヤー
2 … ビードカバー
3 … ビードフライヤー
4 … ガムフィニッシング
5 … リムクッション

【図1】



- 1 … ビードワイヤー
2 … ビードカバー
3 … ビードフィラー
4 … ガムフィニッシング
5 … リムクッション

フロントページの続き

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

府内整理番号

F I

技術表示箇所

//(C 0 8 L 7/00

9:00

77:00)